

第5章 電気化学

5.1 電解質溶液

5.1.1 電気伝導

イオン伝導：溶液、固体電解質
(電子伝導：金属、放電など)

ねらい：マクロな現象（電流）をミクロな現象（イオンの移動）で記述する。

溶液の導電性：電極面積 A 、電極間距離 l

抵抗 $R = (l/A)\rho$ 物理：長さに比例、面積に反比例

比抵抗（抵抗率、 $\Omega \text{ cm}$ ）物質に固有

セル定数 $K = l/A$ 装置に固有

伝導（導電）率 $\kappa = 1/\rho$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

用語確認：導電率 = 電気伝導率 = 伝導率

$$\text{電流 } I = \Delta\phi/R = (1/\rho) \frac{(A/l)\Delta\phi}{\kappa} \quad (5.1) \quad \text{マクロな表現}$$

電流への各イオンの寄与 $I = i^+ + i^-$

各イオンの輸率： $t^+ = i^+/I$ $t^- = i^-/I$ マクロな現象 測定可能

ミクロではどうなっているか？（これが重要なテーマ）

伝導率をイオンで考えていく...

伝導率 κ とモル濃度 c との関係

下波線が訂正箇所（以下同様）

$$\Lambda_m = 1000 \kappa / c \quad (5.6)$$

モル（電気）伝導率（溶媒と溶質で決まるはず...）

体積を $\text{ml} = \text{cm}^3$ で表す方が便利なので、 $c/1000$ （単位 mol cm^{-3} ）で Λ などを定義

CaCl_2 など、1個で正負の電荷は各2 → 1 mol で電荷は各2 mol

正負の電荷各1 mol に換算 → 当量（電気）伝導率： $\Lambda = 1000 \kappa / (nc)$

CaCl_2 などでは $n = 2$

当量濃度 c^* ：単位 mol dm^{-3}

伝導率の測定：Kohlrausch ブリッジ

物理

測定可能

当量伝導率：濃度に依存する 図 5.3

弱電解質：濃度大 → 急激に低下

強電解質： $\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}$ で少しずつ低下

無限希釈での値 測定データから外挿

電気の流れやすさを各イオンの寄与に分ける

5.1.2 イオンの独立移動の法則

無限希釈での各イオンの当量伝導率：相手イオンとは無関係

表 5.1、5.2

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (5.10)$$

どうやって求める？

イオンの（溶液中での）マクロな性質

5.1.3 イオンの移動度と輸率

ここでは1価陽イオン-1価陰イオンで考える

$$\Lambda = \Lambda_m, \quad c = c^* \text{その他が成立}$$

(多価の場合への拡張はアトキンス「物理化学・下」参照)

電極面積 $S = 1 \text{ cm}^2$ 、電極間距離 l (cm)

電流：各イオンの流れの和： $I = i^+ + i^-$

移動速度： v^+ 、 v^-

$$\text{陽イオンによる電流：} i^+ = Fv^+c/1000 \quad \text{陰イオンによる電流：} i^- = Fv^-c/1000$$

F ：ファラデー定数　マクロ（電気量、電流）とミクロ（物質量）との架け橋

移動速度：電場の強さ（ $\Delta\phi/l$ ：電位勾配）に比例。

$$v^+ = u^+(\Delta\phi/l) \quad v^- = u^-(\Delta\phi/l)$$

比例定数：各イオンの移動度（各イオンに固有）

これらを用いて電流を表す

$$I = i^+ + i^- = F(c/1000)(v^+ + v^-) = F(c/1000)(\Delta\phi/l)(u^+ + u^-) \quad (5.14)$$

$$\text{輸率} \quad t^+ = i^+/I = u^+/(u^+ + u^-) \quad t^- = i^-/I = u^-/(u^+ + u^-) \quad (5.19)$$

(5.14)式の下線部は(5.1)式と共通

$$\kappa = F(c/1000)(u^+ + u^-)$$

これを(5.6)に代入

$$\Lambda = F(u^+ + u^-) \quad \text{無限希釈では} \quad \Lambda_0 = F(u_0^+ + u_0^-)$$

(5.10)との対応

$$\lambda_0^+ = Fu_0^+ \quad \lambda_0^- = Fu_0^- \quad (5.18)$$

$$\text{輸率} \quad t^+ = \lambda_0^+ / (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) = \lambda_0^+ / \Lambda_0 \quad t^- = \lambda_0^- / (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) = \lambda_0^- / \Lambda_0 \quad (5.20)$$

ミクロな現象を考えて初めて2つのマクロな量の関係がわかる

5.1.4 電解質の電離平衡

今では当たり前のことが19世紀にはそうではなかった。

Arrhenius (1883)：弱電解質の解離平衡 $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$

$$\text{解離度：} \alpha = \Lambda / \Lambda_0 \quad c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

$$\text{浸透圧} \Pi = (1 + \alpha)cRT$$

一般的には(5.23)、(5.24)

$$\text{Ostwald (1888)：} K = [M^+][A^-]/[MA] = c\alpha^2/(1-\alpha) = c\Lambda^2/\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda) \quad (5.27)$$

強電解質：Debye-Hückel の理論(1923)

完全解離

溶媒和イオン間の相互作用